

特開平6-290774

(43)公開日 平成 6 年(1994)10月18日

(51)Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/02	D		
	4/58			
	10/40	Z		

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 5 頁)

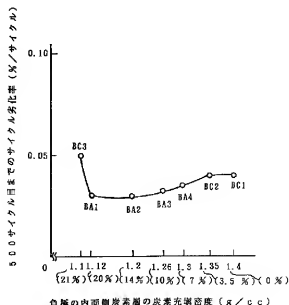
(21)出願番号	特願平5-96874	(71)出願人	00001889 三洋電機株式会社 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号
(22)出願日	平成 5 年(1993) 3 月30日	(72)発明者	大下 竜司 大阪府守口市京阪本通 2 丁目18番地 三洋電機株式会社内
		(72)発明者	高橋 昌利 大阪府守口市京阪本通 2 丁目18番地 三洋電機株式会社内
		(72)発明者	上野 浩司 大阪府守口市京阪本通 2 丁目18番地 三洋電機株式会社内
		(74)代理人	弁理士 松尾 智弘 最終頁に続く

## (54)【発明の名称】 非水系電解質二次電池

## (57)【要約】

【構成】集電体の両面にリチウムイオンを吸蔵放出可能な炭素層が塗布形成された負極が、正極及びこれら正負両極を離間するセパレータとともに、渦巻き状に巻き取られて電池缶内に収納されてなる非水系電解質二次電池であって、前記負極の内面側の炭素層の炭素充填密度を、前記負極の外側側の炭素層の炭素充填密度よりも5〜20%小さくしてある。

【効果】内面側の炭素層の炭素充填密度が外面側の炭素層の炭素充填密度より所定割合だけ小さい負極が使用されているので、充放電サイクルを重ねても、炭素層が崩壊したり炭素材料が負極から脱落したりすることが少なく、このためサイクル特性に優れる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 集電体の両面にリチウムイオンを吸蔵放出可能な炭素層が塗布形成された負極が、正極及びこれら正負両極を離間するセパレータとともに、渦巻き状に巻き取られて電池缶内に収納されてなる非水系電解質二次電池において、前記負極の内面側の炭素層の炭素充填密度を、前記負極の外側側の炭素層の炭素充填密度よりも5〜20%小さくしてあることを特徴とする非水系電解質二次電池。

【請求項2】  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、又は $\text{LiFeO}_2$ を正極活性物質とする請求項1記載の非水系電解質二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は炭素材料を負極材料とする非水系電解質二次電池に係わり、詳しくはサイクル特性を向上させることを目的とした負極の改良に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 近年、非水系電解質二次電池が、ニッケル・カドミウム二次電池等の如き含水電解液を使用する水系二次電池と異なり水の分解電圧を考慮する必要がないため高電圧設計が可能であるなどの理由から、脚光を浴びつつある。

【0003】 この種の電池の負極材料としては、従来、金属リチウムが使用されていたが、最近、樹枝状電析リチウムの成長に因るサイクル特性の悪さが指摘されるに至って、このような問題が全く無い充電時に単にリチウムイオンを吸蔵放出するに過ぎないコークス、黒鉛等の炭素材料が金属リチウムに代わる新素材として検討されている。

【0004】 この炭素材料を負極材料とする非水系電解質二次電池は、優れたサイクル特性を有し、加えて放電容量も大きい（例えば黒鉛の初期放電容量は約370mAh/gである。）、次世代のポータブル機器用電源として期待されている電池である。

【0005】 しかしながら、この電池には、充電時の負極の膨張・収縮に伴い、炭素層にクラックが発生して崩壊したり炭素材料が負極から剥離して脱落したりするなどの、充電サイクルを重ねるうちに放電容量が徐々に低下するという問題があった。すなわち、サイクル特性に関して、さらに改善すべき余地があった。

【0006】 上記の問題は、特に、正負両極をセパレータを介して積層し、これらを渦巻き（スパイラル）状に巻き取って電池缶内に収納して組み立てる円筒型電池などにおいて顕著であった。

【0007】 そこで、その原因について鋭意研究した結果、本発明者らは、塗布形成された各炭素層の炭素充填密度の等しい負極を使用していたことに原因があり、各炭素層の炭素充填密度の比率を改良すれば上記の問題を解決し得ることに想到した。

【0008】 本発明は、かかる知見に基づきなされたものであって、その目的とするところは、充電時の炭素層の崩壊及び炭素材料の負極からの脱落が殆ど起こらないため優れたサイクル特性を発現する非水系電解質二次電池を提供するにある。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するための本発明に係る非水系電解質二次電池（以下、「本発明電池」と称する。）は、集電体の両面にリチウムイオンを吸蔵放出可能な炭素層が塗布形成された負極が、正極及びこれら正負両極を離間するセパレータとともに、渦巻き状に巻き取られて電池缶内に収納されてなる非水系電解質二次電池において、前記負極の内面側の炭素層（以下、「内面側炭素層」と称する。）の炭素充填密度を、前記負極の外側側の炭素層（以下、「外面側炭素層」と称する。）の炭素充填密度よりも5〜20%小さくしてあることを特徴とする。

【0010】 本発明が改良せんとする電池は、炭素材料を負極材料とする負極が正極及びセパレータとともに渦巻き状に巻き取られて電池缶内に収納されてなる非水系電解質二次電池である。

【0011】 この種の電池においては、内面側炭素層中の炭素材料は相互に圧縮力を受け、一方外面側炭素層中の炭素材料は相互に引張力を受ける。そして、充電時には、いずれの炭素層中の炭素材料も等しくリチウムイオンを吸蔵又は放出して膨張又は収縮しようとする。しかしながら、内面側炭素層中の炭素材料は、充電時の膨張力が圧縮力に打ち勝たなければ膨張することができず、圧縮力が膨張力より大きい場合には炭素層の崩壊や炭素材料の負極からの脱落が起こる。以上が、従来電池においてサイクル特性が良くなかった理由と推察される。

【0012】 そこで、本発明電池では、内面側炭素層の炭素充填密度を、外面側炭素層の炭素充填密度よりも小さくすることにした。このようにすることによりサイクル特性が向上する理由は、炭素充填密度が小さいため充電時に内面側炭素層中の炭素材料が互いに圧縮力をさほど受けることなく膨張ができるようになるからである。

【0013】 内面側炭素層の炭素充填密度を外面側炭素層のそれよりも5〜20%小さくすることとした理由は次の通りである。すなわち、5%未満の場合は炭素材料相互間の接触抵抗は小さくなるが、炭素材料相互間に働く圧縮力を十分に緩和することができず、また20%を越えた場合は炭素材料相互間に働く圧縮力は緩和されるが、炭素材料相互間の接触抵抗が大きくなり、いずれの場合も電池特性上好ましくないからである。ここに、炭素充填密度とは、炭素層中に含まれる炭素材料の重量を炭素層全体の体積で除した値を言い、負極合剤中に配合する炭素材料の量を加減することにより調整される。

【0014】 このように、本発明は、サイクル特性に優

れた非水系電解質二次電池を得るために両面に形成された各炭素層の炭素充填密度が異なる負極を使用することとした点に特徴を有する。それゆえ、正極材料、電解液などの電池を構成する他の部材については特に制限されず、非水系電解質二次電池用として従来使用され、或いは提案されている種々の材料を制限無く使用することが可能である。

【0015】例えば、正極材料（活物質）としては、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiFeO}_2$ が好適なものとして挙げられる。

【0016】また、電解液としては、エチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどの有機溶媒や、これらとジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジオキシエタン、エトキシメトキシエタンなどの低沸点溶媒との混合溶媒に、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ などの電解液溶質を0. 7～1. 5M（モル/リットル）、就中1Mの割合で溶かした溶液が例示される。

【0017】

【作用】本発明電池においては、内面側炭素層の炭素充填密度が外面側炭素層のそれよりも5～20%小さい負極が使用されているので、充電時に負極がさほど大きな圧縮力を受けることなく膨張することができる。このため、充放電サイクルを重ねても、炭素層が崩壊したり炭素材料が負極から脱落したりすることが少なくなる。

【0018】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例により何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

【0019】（実施例1）単3型（AA）の非水系電解質二次電池（本発明電池）を製作した。

【0020】（正極）正極活物質としての $\text{LiCoO}_2$ と導電剤としての人造黒鉛とを重量比9：1で混合して得た混合物を、ポリフッ化ビニリデンの5重量%N-メチルピロリドン（NMP）溶液に分散させてスラリーを調製し、このスラリーをドクターブレード法にて正極集電体としてのアルミニウム箔の両面に塗布した後、100℃で2時間真空乾燥して正極を製作した。因みに、この正極の内面側及び外面側の活物質充填密度はいずれも2. 6g/ccであった。

【0021】（負極）炭素層の炭素充填密度が1. 12g/cc又は1. 40g/ccとなるように、所定量の天然黒鉛を結着剤としてのポリフッ化ビニリデンの5重量%NMP溶液に分散させて黒鉛濃度の異なる2種のスラリーを調製した。次いで、ドクターブレード法にて負極集電体としての銅箔の片面に上記黒鉛濃度の高いスラリーを、他方の面に上記黒鉛濃度の低いスラリーをそれぞれ塗布した後、100℃で2時間真空乾燥して負極

を製作した。

【0022】〔電解液〕エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとの等体積混合溶媒に、 $\text{LiPF}_6$ を1Mの割合で溶かして電解液を調製した。

【0023】〔電池の作製〕以上の正負両極及び電解液を用いて単3型（AA）の本発明電池BA1を製作した。但し、負極の巻き取りは炭素充填密度が小さい方の面を内側にして巻き取った。なお、セパレータとしては、ポリプロピレン製の微多孔膜（セラニーズ社製、商品名「セルガード」）を使用し、これに先の電解液を含浸させた。

【0024】図1は製作した本発明電池BA1を模式的に示す断面図（後記する各電池も同形状の電池である。）であり、図示の電池BA1は、正極1、負極2、これら両電極を離間するセパレータ3、正極リード4、負極リード5、正極外部端子6、負極端子7などからなる。正極1及び負極2は、非水系電解液を注入されたセパレータ3を介して渦巻き状に巻き取られた状態で負極缶7内に収容されており、正極1は正極リード4を介して正極外部端子6に、また負極2は負極リード5を介して負極缶7に接続され、電池内部で生じた化学エネルギーを電気エネルギーとして外部へ取り出し得るようになっている。

【0025】（実施例2）内面側炭素層の炭素充填密度が1. 20g/cc、外面側炭素層の炭素充填密度が1. 40g/ccである負極を使用したこと以外は実施例1と同様にして本発明電池BA2を製作した。

【0026】（実施例3）内面側炭素層の炭素充填密度が1. 26g/cc、外面側炭素層の炭素充填密度が1. 40g/ccである負極を使用したこと以外は実施例1と同様にして本発明電池BA3を製作した。

【0027】（実施例4）内面側炭素層の炭素充填密度が1. 30g/cc、外面側炭素層の炭素充填密度が1. 40g/ccである負極を使用したこと以外は実施例1と同様にして本発明電池BA4を製作した。

【0028】（比較例1）内面側炭素層及び外面側炭素層の炭素充填密度がいずれも1. 40g/ccである負極を使用したこと以外は実施例1と同様にして比較電池BC1を製作した。

【0029】（比較例2）内面側炭素層の炭素充填密度が1. 35g/cc、外面側炭素層の炭素充填密度が1. 40g/ccである負極を使用したこと以外は実施例1と同様にして比較電池BC2を製作した。

【0030】（比較例3）内面側炭素層の炭素充填密度が1. 10g/cc、外面側炭素層の炭素充填密度が1. 40g/ccである負極を使用したこと以外は実施例1と同様にして比較電池BC3を製作した。

【0031】〔各電池のサイクル劣化率〕200mAで充電終止電圧4. 1Vまで充電した後、200mAで放電終止電圧2. 75Vまで放電する工程を1サイクルと

するサイクル試験を行い、500サイクル目までの各電池のサイクル劣化率を比較した。結果を図2に示す。

【0032】図2は、各電池のサイクル劣化率を、縦軸に500サイクル目までのサイクル劣化率（%/サイクル）を、また横軸に各電池の負極の内面側炭素層の炭素充填密度（g/cc）をとって示したグラフである。横軸に括弧書きで示した%値は、各内面側炭素層の炭素充填密度が外面側炭素層のそれよりも何%小さいかを示すものである。また、サイクル劣化率は、サイクル初期の放電容量に対する500サイクル目の放電容量の比率（%）をサイクル数500で割った値である。

【0033】同図より、内面側炭素層の炭素充填密度が外面側炭素層のそれよりも5~20%小さくしてある負極を使用した本発明電池BA1~BA4は、上記範囲を外れる仕様の負極を使用した比較電池BC1~BC3に比し、500サイクル目までのサイクル劣化率が小さくサイクル特性に優れていることが分かる。

【0034】叙上の実施例では、本発明を単3型電池に適用する場合について説明したが、本発明電池はその形状に特に制限はなく、扁平型、角型など、他の種々の形状の非水系電解質二次電池に適用し得るものである。

【0035】また、実施例では、結着剤としてポリブツ化ビニリデンを使用したのが、ポリイミドなどの他の結着剤を使用することも可能である。

【0036】さらに、実施例では、負極の両面の炭素層\*

\*の炭素充填密度のみを異ならしめた電池について説明したが、さらに正極の両面に形成される各活物質層の活物質充填密度を異ならしめることにより、一層優れたサイクル特性を有する電池を製作し得る。

【0037】さらにまた、実施例では液体電解質を使用した電池を例に挙げて説明したが、本発明は固体電解質電池にも適用し得るものである。

【0038】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明電池では、内面側の炭素層の炭素充填密度が外面側の炭素層のそれより所定割合だけ小さい負極が使用されているので、充放電サイクルを重ねても、炭素層が崩壊したり炭素材料が負極から脱落したりすることが少なく、このためサイクル特性に優れるなど、本発明は優れた特有の効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】単3型の本発明電池の断面図である。

【図2】実施例及び比較例で作製した各電池のサイクル劣化率を示すグラフである。

【符号の説明】

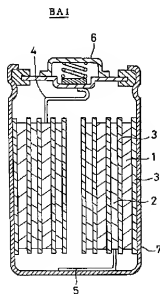
BA1 本発明電池

1 正極

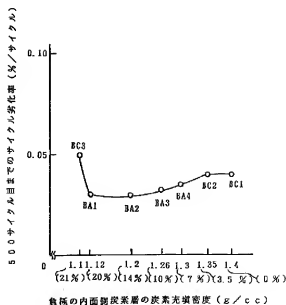
2 負極

3 セパレータ

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 西尾 晃治  
大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋  
電機株式会社内

(72)発明者 斎藤 俊彦  
大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋  
電機株式会社内